

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/62, C09D 151/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38490 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02153 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1996 (25.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 807.7 31. Mai 1995 (31.05.95) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Homannstrasse 28, D-48167 Münster (DE). BORGHOLTE, Harald [DE/DE]; Goebenstrasse 34, D-48151 Münster (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, D-48308 Senden (DE). RUBBERT, Bernhard [DE/US]; 25446 Wykeshire, Farmington Hills, MI 48336 (US). HALLMANN, Olaf [DE/DE]; Burgwall 4, D-48165 Münster (DE).		 (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
 (54) Title: COATING AGENT BASED ON A HYDROXYL GROUP-CONTAINING POLYACRYLATE RESIN AND ITS USE IN PROCESSES FOR PRODUCING A MULTICOAT PAINT SYSTEM (54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL AUF DER BASIS EINES HYDROXYLGRUPPENHALTIGEN POLYACRYLATHARZES UND SEINE VERWENDUNG IN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTLACKIERUNG (57) Abstract The present invention concerns a coating agent comprising: (A) at least one hydroxyl group-containing polyacrylate resin; (B) at least one isocyanate cross-linking agent; and optionally (C) at least one hydroxyl group-containing polyester-modified polyacrylate resin. The invention is characterized in that the polyacrylate resin (A) can be obtained by polymerizing: (a1) at least one substantially carboxyl group-free (meth)acrylic acid ester; (a2) at least one copolymerizable hydroxyl group-containing monomer which is different from (a3); (a3) at least one reaction product comprising acrylic acid and/or methacrylic acid with the glycidyl ester of a monocarboxylic acid branched in the α position and with 5 to 18 carbon atoms per molecule; (a4) optionally a monomer containing at least one carboxyl group; (a5) at least one polysiloxane macromonomer with a number average molecular weight of between 1,000 and 40,000 and on average between 0.5 and 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule or with on average between 0.5 and 2.5 epoxide groups per molecule; (a6) at least one vinyl aromatic compound; and (a7) optionally at least one further, substantially carboxyl group-free monomer. The monomers are selected in terms of type and amount such that the polyacrylate resin (A) has the desired OH number and acid number, the amount of (a5) being less than 5 wt.%. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, enthaltend (A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz, (B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel sowie ggf. (C) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges, polyestermodifiziertes Polyacrylatharz, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) erhältlich ist, indem (a1) mindestens ein im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)Acrylsäureester, (a2) mindestens ein copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, hydroxylgruppenhaltiges Monomer, (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, (a4) ggf. ein mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Monomer, (a5) mindestens ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül, (a6) mindestens ein Vinylaromat und (a7) ggf. mindestens ein weiteres, im wesentlichen carboxylgruppenfreies Monomer polymerisiert werden, wobei die Monomeren in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an (a5) weniger als 5 Gew.-% beträgt.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Oesterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschichtungsmittel auf der Basis in s hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes und seine Verwendung in Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, enthaltend
- (A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat-
- 10 harz und
- (B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden
15 und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparatlackierung.

20 Insbesondere an Überzugsmittel, die im Bereich der Autoreparatlackierung eingesetzt werden, werden sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt. So müssen diese Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen ($\leq 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 80^{\circ}\text{C}$) aushärtbar sein und dabei bereits nach weniger als 7 h staubtrocken und klebfrei sein. Ferner ist eine
25 gute Lösemittelbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abklebfestigkeit, Vergilbungsbeständigkeit, Schleifbarkeit und niedrige Eigenfarbe der resultierenden Beschichtungen gefordert. Darüber hinaus müssen die Beschichtungen überlackierbar sein, um so zu gewährleisten, daß auch Lackschäden im angrenzenden Bereich
30 und im Bereich der Reparatlackierung ausgebessert werden können.

35 Insbesondere im Bereich der Großfahrzeuglackierung, wie z.B. der Lackierung von Lkw-Aufbauten, ist die Abklebefestigkeit der resultierenden Beschichtungen von Bedeu-

tung. Bei Großfahrzeugen werden nämlich üblicherweise Schriftzüge aufgebracht, zu deren Auftragung das Abkleben des angrenzenden Bereichs erforderlich ist. Bei einer unzureichenden Abklebefestigkeit müssen die Markierungen durch aufwendiges Schleifen und Polieren von Hand entfernt werden, was mit einem erheblichen Kostenaufwand verbunden ist.

Aus der DE-A-41 24 167 sind nun Klarlacke für die Automobildecklackierung bekannt, die als Bindemittel Copolymerate enthalten, bei denen 9 bis 20 Gew.-% eines methoxyfunktionellen Polysiloxans einkondensiert sind. Diese aus der DE-A-41 24 167 bekannten Klarlacke weisen jedoch aufgrund des hohen Anteils an Polysiloxan den Nachteil auf, daß der Decklackstand bzw. der Verlauf der Klarlacke negativ beeinflußt wird.

Ferner sind aus der EP-A-603 561 Überzugsmittel bekannt, die als Bindemittel Copolymerate enthalten, bei denen 3 bis 40 Gew.-% eines α,ω -hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktionellen Polysiloxans einpolymerisiert sind.

Weiterhin ist aus der JP-A 2-163177 ein Überzugsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Polyisocyanaten bekannt, das insbesondere als Bautenanstrichmittel eingesetzt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich dabei durch eine verbesserte Wittringsstabilität aus, die durch Einpolymerisieren von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Polysiloxanmakromonomers in das hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat erzielt wird. Die Verwendung eines Umsetzungsproduktes aus Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül als Monomerkomponente zur Herstellung der Acrylatcopolymerate ist in dieser Schrift jedoch nicht beschrieben.

Diese aus der JP-A 2-163177 bekannten Beschichtungsmittel weisen insbesondere den Nachteil auf daß, der Decklackstand bzw. Verlauf der beschriebenen Beschichtungsmittel durch den hohen Siloxangehalt der als Bindemittel eingesetzten Copolymerisate negativ beeinflußt wird.

Aus der US-A 4,754,014 sind Beschichtungsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymersaten, die mit Polysiloxanmakromonomeren modifiziert werden, bekannt. Die Polysiloxanmakromonomere werden hergestellt durch Umsetzung eines hydroxyfunktionellen Polysiloxans mit einem epoxyfunktionellen Acrylat.

Diese aus der US-A-4,754,014 bekannten Beschichtungsmittel weisen eine hohe Flexibilität auf und sind somit besonders für die Lackierung von Kunststoffmaterialien, wie z.B. Stoßstangen, geeignet. Diese Beschichtungsmittel unterscheiden sich von den Beschichtungsmitteln der vorliegenden Anmeldung insbesondere dadurch, daß die Verwendung eines Umsetzungsproduktes aus Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül als Monomerkomponente zur Herstellung der Acrylatcopolymersaten in dieser Schrift nicht beschrieben ist.

Aus der EP-B-175092 ist es schließlich bekannt, daß die Verlaufseigenschaften sowie die Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit von Beschichtungen dadurch verbessert werden können, daß den Beschichtungsmitteln polyethergruppenfreie, polyestermodifizierte Siloxane zugesetzt werden. Der Einsatz von polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Polysiloxanmakromonomeren zur Modifizierung von Bindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymersaten ist in der EP-B 175092 nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzen und Isocyanatvernetzern zur Verfügung zu stellen, die zu überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten Witterungsbeständigkeit sowie einer guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit führen. Um für den Bereich der Autoreparaturlackierung einsetzbar zu sein, sollten die Beschichtungsmittel ferner bei niedrigen Temperaturen härtbar sein und dabei bereits nach möglichst kurzer Zeit zu staubtrockenen und klebfreien Oberflächen führen. Weiterhin sollten die Überzugsmittel schleifbar sein, eine Überlackierbarkeit auch ohne Anschleifen besitzen und eine gute Abklebfestigkeit und Spritznebelauflnahme haben.

Schließlich sollten die o.g. Eigenschaften auch erreicht werden, wenn die Beschichtungsmittel bei niedrigen Temperaturen von ca. 8 bis 12 °C appliziert werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Beschichtungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat-

harz und

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel,

gelöst. Das Beschichtungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

(a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7)

copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

- 5 (a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein
10 Gemisch aus solchen Monomeren,
- 15 (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten
20 Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,
- 25 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 30 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmäßigeren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und

5 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

10 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das
15 Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren
zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden
20 und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratober-
fläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im
Bereich der Autoreparaturlackierung.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß die
25 erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine sehr gute
Abklebe- und Lösemittelbeständigkeit aufweisen, ohne
daß der Decklackstand gegenüber herkömmlichen Beschich-
tungsmitteln verschlechtert wird. Ferner weisen die
erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel den Vorteil auf,
30 daß sie einen guten Oberflächenslip und eine gute Härte
haben. Vorteilhaft ist ferner die verbesserte Witte-
rungsbeständigkeit der Beschichtungsmittel.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestand-
35 teile der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel näher
erläutert.

Bevor die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzen-
den Polyacrylatharze näher beschrieben wird, werden
zwei Begriffserklärungen vorausgeschickt:

5

1. Als Abkürzung für "Methacrylsäure oder Acrylsäure" wird gelegentlich (Meth)acrylsäure verwendet.

10

2. Die Formulierung "im wesentlichen carboxylgruppenfrei" soll ausdrücken, daß die Komponenten (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) einen geringen Carboxylgruppengehalt (höchstens aber soviel, daß ein aus diesen Komponenten hergestellten Polyacrylatharz eine Säurezahl von höchstens 10 mg KOH/g hat) aufweisen können. Es ist aber bevorzugt, daß der Carboxylgruppengehalt der Komponenten (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) so niedrig wie möglich gehalten wird. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenfreie (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) Komponenten eingesetzt.

15

Es ist erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein hydroxylgruppenhaltiges, mit den Polysiloxanmakromonomeren modifiziertes Polyacrylatharz enthalten.

20

Für die Modifizierung des Polyacrylatharzes sind Polysiloxanmakromonomere geeignet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 10.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 2,0, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül oder im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 1,0 bis 2,0, Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

35

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren (a5) zur Modifizierung der Polyacrylatharze (A) beträgt weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren.

Die Verwendung derartiger Polysiloxanmakromonomerer führt zu einer deutlich verbesserten Abklebebeständigkeit und Lösemittelbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyacrylatharz (A) ist erhältlich, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

(a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge

Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

- 10 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

15 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

20 (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und

25 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

30 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, beträgt.

35

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxylgruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat, genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1)-Komponente eingesetzt, die zu mindestens 20 Gew.-% aus n-Butyl-und/oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat bestehen.

Als Komponente (a1) können auch Ethyltriglykol(meth)-acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate eingesetzt werden.

Als Komponente (a2) können mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare und von (a3) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylen glykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacryl-

säure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkyl-
5 estern bzw. ϵ -Caprolacton-modifizierten Hydroxyalkyl-estern eingesetzt.

Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden
2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat,
10 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat,
3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat,
4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat,
Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat
genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten
15 Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 C-Atomen pro Molekül,
können auch eingesetzt werden.

Ferner können als Komponente (a2) auch olefinisch ungesättigte Polyole eingesetzt werden. So kann als Komponente (a2) zumindest teilweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt werden. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt in diesem Fall üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a7). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere (a2), insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2), eingesetzt werden.
20
25
30
35

Als Komponente (a3) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären α -Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a3) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Als Komponente (a4) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a4) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (a4) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

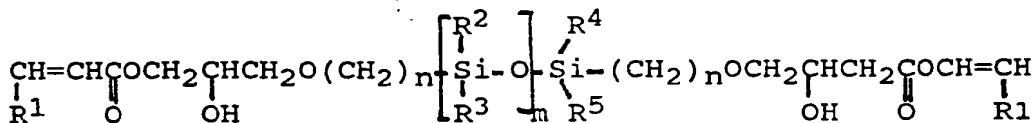
Als Komponente (a5) geeignet sind Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 10.000, und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 2,0, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül oder im

Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 1,0 bis 2,0, Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

Geeignet sind beispielsweise die in der DE-OS 38 07 571
 5 auf den Seiten 5 bis 7, die in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 beschriebenen Polysiloxanmakromonomere.
 Ferner sind auch andere Acryloxysilan-enthaltende
 10 Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung
 15 des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente (a5) Polysiloxanmakromonomere der folgenden Formel eingesetzt:

20

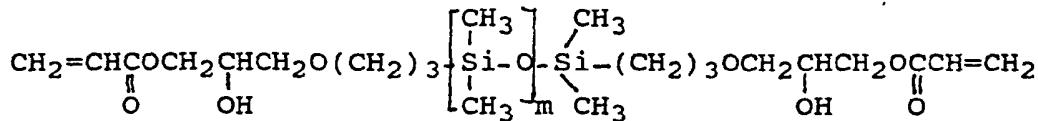


25

mit $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.}$

30 $n = 2$ bis 5, bevorzugt 3 $m = 8$ bis 80

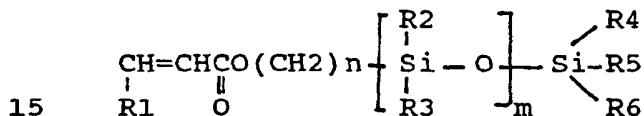
Als Beispiel für ein derartiges Polysiloxanmakromonomer wird das α,ω -acryloxyorganofunktionelle Polydimethylsiloxan der Formel



5

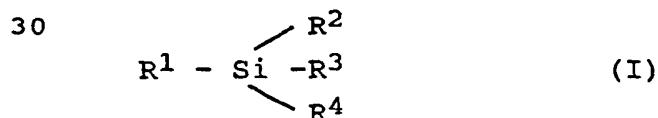
mit $m \approx 30$ bis 50 eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Polysiloxanmakromonomer ein acryloxyorganofunktionelles Siloxan mit einer Acryloxyfunktionalität < 2 eingesetzt. Als Beispiel sei ein Polysiloxan der folgenden Formel genannt:



in welcher m ≈ 8 bis 80 und n = 1 bis 5 bedeutet und R1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R2 und R3 gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder einen Phenylrest und R4, R5 und R6 einen Halogenrest oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe bedeuten.

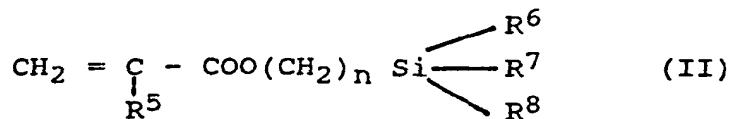
25 Bevorzugt werden als Komponente (a5) auch Polysiloxan-makromonomere eingesetzt, die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)



35 in welcher R¹ eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt und R², R³ und R⁴ jeweils für einen Halogenrest oder

einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt durch die Formel (II)

5



in welcher R⁵ ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils für Halogen, OH- oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R⁶, R⁷ oder R⁸ OH- oder eine Alkoxygruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

Beispiele für geeignete Verbindungen (1) und (2) sind in der WO 92/22615 auf Seite 13, Zeile 18 bis Seite 15, Zeile 9, genannt.

20

Die Reaktion zwischen den Verbindungen (1) und (2) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxygruppen dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu den Dehydratisierungsreaktion eine dealkoholisierende Kondensation. Falls die Verbindungen (1) oder (2) Halogenreste enthalten, wird die Reaktion zwischen (1) und (2) bewerkstelligt durch Dehydrohalogenierung.

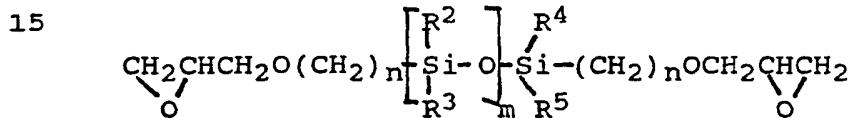
35

Die Bedingungen, unter denen die Reaktion zwischen der Verbindung (1) und der Verbindung (2) durchgeführt wird, sind ebenfalls in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer

WO 92/22615 auf der Seite 15, Zeile 23, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben.

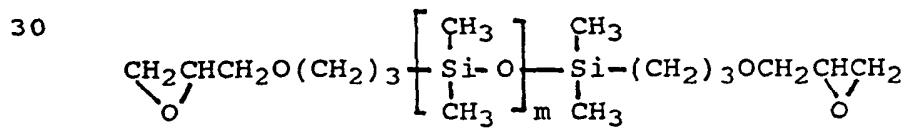
Besonders bevorzugt wird als Komponente (a5) das im
 5 Handel unter der Bezeichnung AK 5 der Firma Toagosei
 Chemical Industries Co., Ltd. (in Deutschland vertre-
 ten durch die Firma Marubeni) erhältliche Polysiloxan-
 makromonomer mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit einer
 10 Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren
 Molekulargewicht von 5.000 eingesetzt.

Geeignet sind ferner auch epoxyfunktionelle Poly-
 siloxanmakromomere der folgenden Formel:



20 mit R^2 , R^3 , R^4 , R^5 = gleiche oder verschiedene ali-
 phatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8
 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.
 $n = 2$ bis 5, bevorzugt 3
 $m = 8$ bis 80.

25 Besonders bevorzugt wird das epoxyfunktionelle Poly-
 dimethylsiloxan der Formel



35 mit $m = 50$ und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900
 eingesetzt. Dieses Polysiloxanmakromonomer ist bei-

spielsweise unter der Bezeichnung Versuchsprodukt TEGOMER® E-Si 2530 der Firma Th. Goldschmidt im Handel erhältlich.

5 Als Komponente (a5) geeignet sind ferner auch die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte: Polysiloxanmakromonomer AK 30 der Firma Toagosei Chemical Industries Co., Ltd. (in Deutschland vertreten durch die Firma Marubeni) sowie verschiedene, unter den
10 10 Bezeichnungen TEGOMER® E-Si und TEGOMER® V-Si vertriebene Produkte der Firma Th. Goldschmidt.

Als Komponente (a6) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrole, wie α -Methylstyrole, Chlorstyrole, o-, m- und p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und Vinyltoluol, eingesetzt, wobei bevorzugt Vinyltoluole und insbesondere Styrol eingesetzt werden.
15

20 Als Komponente (a7) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten
25 Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a7) werden vorzugsweise Alkoxyalkylacrylate und -methacrylate, mono- und polycyclische aliphatische Ester der Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, vorzugsweise Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylat, insbesondere 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat und/oder 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Vinylester sowie Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, ausgenommen Alkylester der Acryl-
30
35

und Methacrylsäure, wie z.B. Alkylester der Croton-, Isocroton- und Maleinsäure, eingesetzt.

- Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden
5 erhalten durch Polymerisation von
- a1) 5 bis 74 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a1),
 - (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, der Komponente (a2),
 - 10 (a3) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a3),
 - (a4) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, der Komponente (a4),
 - (a5) weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3
15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, der Komponente (a5),
 - (a6) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a6) und
 - 20 (a7) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a7),
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten
(a1) bis (a7) jeweils 100 Gew.-% beträgt.
- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) weisen üblicherweise eine OH-Zahl von 60 bis 200, bevorzugt von 100 bis 160 mgKOH/g, eine Säurezahl von 1 bis 60, bevorzugt 1 bis 15 mgKOH/g sowie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000, bevorzugt von 1.500 bis 4.000, jeweils gelpermeationschromatographisch bestimmt gegen Polystyrolstandard, auf.
30

35 Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als organische Löse-

- mittel und Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.
- Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Solvent 5 Naphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höher-siedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwas- serstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineral-terpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene 10 Alkohole, Ether und Ester, wie z.B. Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propa-
nol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmono-
ethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylengly-
kolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-
ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutyl-
ether, 2-Hydroxypropionsäureethylester und 3-Methyl-3-
methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylen-
glykol, z.B. Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat
und ähnliche, genannt.
- 20 Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. t-Butylperethylhexanoat, Benzoylperoxid, Azobisiso-
butyronitril und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polyme-
risation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur 25 von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 160°C, durchge-
führt. Bevorzugt werden als Lösemittel Shellsol® A,
Solvent Naphtha® und Butylacetat eingesetzt.
- 30 Zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) werden bevor-
zugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 100
Gew.-% der Gesamtmenge der Komponente (a3) zusammen mit
einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben und
auf die jeweilige Polymerisationstemperatur aufgeheizt.
35 Die übrigen Monomeren werden dann bei der Polymerisa-
tionstemperatur gleichmäßig zudosiert. Werden als Kom-

ponente (a5) Polysiloxanmakromonomere mit einer gerin-
gen Reaktivität eingesetzt (Funktionalität < 2), so
werden ebenfalls bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, beson-
ders bevorzugt 100 Gew.-%, der Gesamtmenge dieses Poly-
siloxanmakromonomers (a5) in die Vorlage gegeben.

5 Werden dagegen Polysiloxanmakromonomere (a5) mit einer
höheren Reaktivität eingesetzt (Funktionalität > 2), so
werden diese Polysiloxanmakromonomere bevorzugt zusam-
men mit den übrigen Monomeren zugegeben.

10 Dieses spezielle Polymerisationsverfahren fördert, wie
angenommen wird, die Copolymerisation und reduziert die
Homopolymerisation der Einzelkomponenten. Zusätzlich
werden Copolymerivate mit einem sehr niedrigen
15 Restmonomerengehalt erhalten, die klare Lösungen mit
einem hohen Festkärpergehalt ergeben.

Bei der Polyisocyanatkomponente (B) handelt es sich um
beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch,
20 cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch
gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden
Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül
eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten
noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1
25 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat,
zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des
Isocyanates zu verbessern. Als Zusatzmittel geeignete
Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise
Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.

30 Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise
in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band
14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963,
Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem.
35 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet
sind 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiiso-

cyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw.
2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan,
5 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat("Isophorondiisoyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-
10 4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und
2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methanhexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichloridophenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl,
15 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, aber
20 auch Triisocyanate, wie 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan. Bevorzugt werden, ggf. in Kombination mit den o.g. Isocyanaten, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Uretdiongruppen und/oder
25 Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin,
30 erhalten.

Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (B) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Komponente (A) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 15 bis 45 Gew.-% des Acrylatharzes (A) und 6 bis 20 Gew.-% des Vernetzungsmittels (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt der Komponenten (A) und (B).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf. ein oder mehrere weitere hydroxylgruppenhaltige, polyestermodifizierte Polyacrylatharze enthalten, wodurch beispielsweise die Lösemittelbeständigkeit und die Härte der resultierenden Beschichtung weiter verbessert werden. Diese polyestermodifizierten Polyacrylatharze (C) werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt des Bindemittels, eingesetzt.

Als Beispiel für derartige polyestermodifizierte Polyacrylatharze (C) seien die in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-40 24 204 beschriebenen, in Gegenwart eines Polyesters hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharze (C) genannt. Wegen Einzelheiten sei auf die DE-A-40 24 204, insbesondere die Seite 3, Zeile 18, bis Seite 7, Zeile 53, verwiesen. Geeignet sind außerdem andere polyestermodifizierte Polyacrylatharze (C), die in Gegenwart von Polyestern auf Basis üblicher Di- und Polycarbonsäuren, Di- und Polyole sowie ggf. üblicher Monocarbonsäuren und/oder üblicher Monoole hergestellt worden sind, insbesondere aber polyestermodifizierte Polyacrylatharze, welche, bezogen auf das jeweilige Harz, aus 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyesters und 40 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylats bestehen, wobei zumindest ein Anteil der Polyacrylate in Gegenwart der Polyester hergestellt worden ist, die Polyester eine OH-Zahl von 90 bis 130 mg KOH/g, eine Säurezahl von weniger als 10 mg KOH/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1300 bis 3500 und eine Polydispersität oder Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 5 bis 50 aufweisen und die Polyacrylate Hydroxyethylmethacrylat und/oder 4- und/oder 3-Hydroxy-n-butyl-(meth)acrylat einpolymerisiert enthalten und eine OH-Zahl von 50 bis 150 mg KOH/g und eine Säurezahl von 0 bis 10 mg KOH/g aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ferner ggf. ein oder mehrere weitere hydroxylgruppenhaltige Harze enthalten, wodurch beispielsweise die Lösemittelbeständigkeit und die Härte der resultierenden Beschichtung weiter verbessert werden. Beispielsweise können sie weitere, von dem obenbeschriebenen Acrylatharz (A) verschiedene, hydroxylgruppenhaltige Acrylat-

harze und/oder Polykondensationsharze (insbesondere Polyester) enthalten.

Üblicherweise werden diese weiteren Bindemittel in
5 einer Menge von 0 bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf
das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen
auf den Festkörpergehalt des Bindemittels, eingesetzt.

Beispiele für solche geeigneten weiteren Bindemittel
10 sind beispielsweise die im Handel unter dem Namen
Macrynal® SM 510 und SM 513 der Firma Hoechst erhältli-
chen Polyacrylatharze.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten
15 ferner ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese
Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis
70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 65 Gew.-%, jeweils
bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels,
eingesetzt.

20 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher
substituierte Aromaten, wie z.B. Solvent Naphtha®,
Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschie-
dene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende
25 aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe,
wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl,
Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B.
Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethyldiglykolace-
tat u.ä..

30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf.
außerdem noch übliche Pigmente und/oder Füllstoffe in
üblichen Mengen enthalten. In diesem Fall werden die
Füllstoffe und/oder Pigmente bevorzugt in einer Menge
35 von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittel, enthalten. Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel und ggf. Füllstoffe.

Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten.

Diese Beschichtungsmittel können durch Spritzen, Flutten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die Aushärtung dieser Beschichtungsmittel erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Temperatur, bevorzugt bei leicht erhöhte Temperatur, vor teilhafterweise bei Temperaturen unterhalb von 120°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C sowie bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 60°C. Die Beschichtungsmittel können aber auch unter Einbrennbedingungen, d.h. bei Temperaturen von mindestens 120°C, gehärtet werden.

Als Substrate eignen sich insbesondere Metalle sowie Holz, Kunststoff, Glas u.ä..

Aufgrund der kurzen Härtungszeiten und niedrigen Härtungstemperaturen werden die erfindungsgemäßen Be-

schichtungsmittel bevorzugt für die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Großfahrzeugen und Lkw-Aufbauten verwendet. Sie können aber - je nach eingesetztem Vernetzer - auch für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden.

Des weiteren eignen sie sich als Klarlack sowie insbesondere als pigmentierter Decklack.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basisschicht ein transparenter Decklack, der
- 20 (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
(B) ein Vernetzungsmittel enthält, aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen gehärtet werden,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack das erfundungsgemäße Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

Die in diesem Verfahren eingesetzten Basislacke sind bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Beispiele für geeignete Basislacke sind auch die in der DE-OS 41 10 520, DE-OS 40 09 000, der DE-OS-40 24 204, der EP-A-355433, der DE-OS 35 45 618, der DE-OS 38 13 866 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 32 717.2 beschriebenen Basislacke.

Geeignet sind außerdem die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 43 27 416.1 beschriebenen Basislacke, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 40.000 - 200.000 und eine Uneinheitlichkeit $M_w/M_n > 8$ enthalten und daß zur Herstellung des Polyesters mindestens 50 Gew.-% aromatische Dicarbonsäuren oder deren veresterungsfähige Derivate eingesetzt worden sind,

5 wobei aber der Gehalt an Phthalsäureanhydrid maximal 80 Gew.-% beträgt und wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyesters eingesetzten Säurekomponenten bezogen sind.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch oxidativ trocknende, pigmentierte oxidativ trocknende sowie pigmentierte 2K-Polyurethanlacke, die üblicherweise im Bereich der ggf. einschichtigen Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, überlackiert werden.

15 Auch in diesem Falle werden Beschichtungen mit den gewünschten vorteilhaften Eigenschaften erhalten. In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind Gewichtsangaben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

20

25

I.1. Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharze E1 bis E3 und V1

30 Die Herstellung der Acrylatcopolymerivate erfolgte jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und einem Initiatorzulauf. Die jeweils in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden eingewogen und dann die Vorlage auf 145 °C aufgeheizt.

35

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen, innerhalb von 4 h wird der Monomerenzulauf gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 4,5 h wird der Initiatorzulauf 5 gleichmäßig zudosiert. Der Initiatorzulauf endet 30 min nach Ende des Monomerenzulaufs. Während der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 142 - 145 °C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 10 70 %. Anschließend wird die Temperatur auf 120°C gesenkt und das Acrylatharz mit der angegebenen Lösemittel- 15 mischung auf 54 % Festkörper angelöst.

In die Vorlage werden die jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen Shellsol A ® (handelsübliches, aromatisches Lösemittelgemisch mit einem Siedebereich von 165 bis 185 °C der Firma Shell Chemie), die jeweils in Tabelle 1 angegebene Menge an Siloxanmonomer sowie die 20 in der Tabelle 1 angegebene Menge des handelsüblichen Glycidylesters der Versaticsäure (Handelsprodukt Cardura E 10 ® der Firma Shell Chemie) eingewogen. In den Monomerenzulauf werden die jeweils in der Tabelle 1 angegebenen Mengen Methylmethacrylat, Styrol, OH-Monomer, Acrylsäure und Mercaptoethanol eingewogen. 25 In den Initiatorzulauf werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen Di-tert.Butylperoxid und Xylol eingewogen.

Die zur Anlösung des Acrylatharzes eingesetzte Lösemittel- 30 mischung weist folgende Zusammensetzung auf:

334 Teile Xylol
1429 Teile Butylacetat
60 Teile Butoxyl (handelsübliches Lösemittel der 35 Firma Acetat des 2-Methoxybutanols-

128 Teile Butylglykolacetat

I.2. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen
5 Acrylatharzes V2

Die Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes V2 erfolgt analog zur Herstellung der Acrylatharze E1 bis E3 und V1, allerdings mit dem Unterschied, daß
10 die nach der Nachpolymerisation erhaltene Acrylatharzlösung einen Festkörpergehalt von $50 \pm 2\%$ aufweist. Ein Zusatz der Lösemittelmischung war daher nicht erforderlich.

15

I.3. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen
Acrylatharzes V3

Die Herstellung des Acrylatcopolymerisates V3 erfolgte
20 jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und einem Initiatorzulauf. Die jeweils angegebenen Komponenten werden eingewogen und dann die Vorlage auf 110°C aufgeheizt.

25

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen; innerhalb von 3 h wird der Monomerenzulauf gleichmäßig zudosiert; innerhalb von 3.5 h wird der Initiatorzulauf gleichmäßig zudosiert. Der Initiatorzulauf endet 30 Minuten nach Ende des Monomerzulaufes. Während der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 110°C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von $50 \pm 2\%$.

35

Das auf diese Weise erhaltene Polyacrylatharz hat einen Festkörper von 51,2 %, eine Säurezahl von 9.6 gKOH/g, eine Viskosität von 60 dPa·s (original) und eine Hydroxylzahl von ca. 128.

5

Vorlage:

955.5 Teile Xylol
409.5 Teile Butylacetat

10

Monomerenzulauf A:

37.7 Teile Siloxanmakromonomer AK 5®
(Produkt der Marubeni)(40 %ig in
Methylethylketon/Toluol)
15 615 Teile Methylmethacrylat
225 Teil Hydroxylethylmethacrylat
630 Teile n-Butylmethacrylat
15 Teile Acrylsäure

20

Initiatorzulauf:

25 37.5 Teile tert.-Butylcumylperoxid
150 Teile Xylol

I.4. Herstellung eines polyestermodifizierten
30 Acrylatharzes

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 796 Teile Trimethylolpropan, 540 Teile Isononansäure, 821 Teile Phthalsäureanhydrid und 83 Teile Xylol gegeben und langsam aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur

von max. 190 °C bis zu einer Säurezahl von 15 mgKOH/g und einer Viskosität 5,3 dPa·s (60 %ig in Xylol) kondensiert. Anschließend wird gekühlt und bei 130°C mit 910 Teilen Shellsol® A angelöst sowie weiter auf Raumtemperatur gekühlt.

Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 66,5 %, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g, eine (theoretische) OH-Zahl von 104 mg KOH/g und eine Viskosität von 10 22 dPa·s (original). Das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn beträgt 1.241, das gewichtsmittlere Molekulargewicht Mw beträgt 5.843 und die Uneinheitlichkeit Mw/Mn beträgt 4,71 (jeweils gelpermeations-chromatographisch bestimmt gegen Polystyrolstandard).

15 Die Herstellung des Acrylatcopolymerisats erfolgte in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und einem Initiatorzulauf. Die unten angegebenen Komponenten werden in die Vorlage eingewogen und dann die Vorlage auf 165 °C aufgeheizt.

20 Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen, innerhalb von 4 h wird der Monomerenzulauf gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 5 h wird der Initiatorzulauf gleichmäßig zudosiert. Während der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 160 - 165 °C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 80 %. 25 Anschließend wird die Temperatur auf 120°C gesenkt und das Acrylatharz mit Butylacetat auf 65 % Festkörper angelöst.

Vorlage:

700 Teile des obenbeschriebenen Polyesterharzes
70 Teile eines handelsüblichen Vinylesters der Versa-
5 ticsäure (Handelsprodukt VeoVa 10 ® der Firma
Shell Chemie)

Monomerenzulauf:

10 350 Teile Styrol

140 Teile Hydroxyethylmethacrylat und

140 Teile Methylmethacrylat

15

Initiatorzulauf:

14 Teile Di-tert.Butylperoxid,

20 44 Teile Shellsol® A (handelsübliches, aromati-
sches Lösemittelgemisch mit einem Siede-
bereich von 165 bis 185 °C) und

25

II. Herstellung der Beschichtungsmittel E1 bis E3 und
V1 bis V3 (Vergleichsbeispiele)

30

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten werden
durch Mischen die Härterlösungen hergestellt:

35 4 Teile Katalysatorlösung¹⁾
50,6 Teile Desmodur® N 3390²⁾
10,0 Teile Solventnaphta®

7,5 Teile Xylol
1,5 Teile n-Butylacetat 98/100
0,6 Teile Baysilon® Lackadditiv OL44³⁾
14,0 Teile 1-Methoxypropylacetat-2
5 11,0 Teile Butylglykolacetat

- 1) unter Punkt II.3. beschriebene Katalysatorlösung
10 2) Handelsübliches Polyisocyanat der Firma Bayer AG,
eine 90%ige Lösung in Butylacetat/Solventnaphtha 1:1
eines Trimerisats auf Basis Hexamethylendiisocyanat
mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca.
700, einer durchschnittlichen Funktionalität zwi-
schen 3 und 4 und einem Uretdiongruppengehalt von
15 maximal 5 %;
20 3) Handelsübliches Verlaufsmittel auf Basis eines poly-
ethermodifizierten Methylpolysiloxans der Firma
Bayer AG

20

II.2. Herstellung eines Einstellzusatzes

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten wird durch
25 Mischen ein Einstellzusatz hergestellt:

Xylol	15,0 Teile
Solventnaphtha®	13,0 Teile
Benzin 135/180	10,0 Teile
30 Butylglykolacetat	3,0 Teile
n-Butylacetat 98/100	50,0 Teile
1-Methoxypropylacetat-2	5,0 Teile
Butoxyl	2,0 Teile
Dipentene	2,0 Teile

II.3. Herstellung einer Katalysatorlösung

1,0 Teile Dibutylzinndilaurat werden mit 50 Teilen Butylacetat 98/100 und 49 Teilen Xylol gemischt.

5

II.4. Herstellung der Decklacke E1 bis E3 und V1 bis V3

Die Decklacke werden hergestellt, indem 40 Teile der oben beschriebenen Lösung des polyestermodifizierten Polyacrylatharzes und 3 Teile Butylacetat 98/100 vorgelegt und 6 Teile eines handelsüblichen organischen Rotpigments (Handelsprodukt Novopermrot® F2RK 70 der Firma Hoechst) zugegeben werden. Nun wird zunächst 10 min bei 2000 Umdrehungen/min dissolvert und anschließend unter Kühlung 180 min bei 4000 Umdrehungen/min auf eine Kornfeinheit nach Hegmann von < 10 µm vermahlen. Danach wird eine Mischung aus 4 Teilen Butylacetat 98/100, 20 Teilen des obenbeschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes E1 bis E3 bzw. V1 bis V3, 0,5 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin 292 der Firma Ciba Geigy), 0,5 Teile der obenbeschriebenen Katalysatorlösung und 26 Teile der oben beschriebenen Lösung des polyestermodifizierten Polyacrylatharzes zugegeben und mit einem Rührer (1000 Umdrehungen/min) homogenisiert.

Zur Herstellung der Decklacke werden jeweils 4 Vol.-Teile der so erhaltenen Mischung mit 1 Vol.-Teil der obenbeschriebenen Härterlösung und 1 Vol.-Teil des obenbeschriebenen Einstellzusatzes gemischt.

35

II.5. Applikation der Decklacke

Der so erhaltene Decklack wird dann nach einer Ruhezeit von mindestens 16 h auf phosphatierte und gefüllerte Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen konventionellen Füller (Handelsprodukt Glasurit Grundfüller 283-1874 der Firma Glasurit GmbH, Münster) auf Basis eines epoxidgruppenhaltigen Bindemittels und eines aminofunktionellen Härters beschichtet und 1h bei Raumtemperatur zwischengetrocknet. Danach wird der Decklack in 2 Spritzgängen mit einer Zwischenabluftzeit von 15 min appliziert und 16 h bei 20°C getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicke beträgt 50 bis 60 µm.

Die so beschichteten Bleche werden dann verschiedenen Prüfungen unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

II.6 Herstellung von Klarlacken

Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind auch in Klarlackbeschichtungssystemen eingesetzt worden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der zur Herstellung der Acrylatharze eingesetzten Vorlage sowie des Monomeren- und Initiatorzulaufs in Gewichtsteilen

	V1	1	2	3	V2	V3
Vorlage:						
Shellsol A	1585	1537,75	1558	1585	1000	-
BuAc	-	-	-	-	408,5	409,5
Xylol	-	-	-	-	-	955,5
AK5	-	78,75	45	-	26,75	-
TEGOMER	-	-	-	15,75	-	-
Cardura	1125	1125	1125	1125	-	-

Fortsetzung Tabelle 1

	V1	1	2	3	V2	V3
Monomere						
AK 5	-	-	-	-	-	37,7
MMA	900	900	900	900	414	615
Styrol	1350	1318,5	1332	1334,25	585	-
HEMA	765	765	765	765	300	225
HPMA	-	-	-	-	180	-
n-BuMA	-	-	-	-	-	630
AS	360	360	360	360	10,5	15
Mercapt.	22,5	22,5	22,5	22,5	7,5	-
Initiator						
TBCP	99	99	99	99	33	37,5
Xylo1	396	396	396	396	132	150

Erläuterungen zu Tabelle 1

Cardura® E 10 = handelsüblicher Glycidylester der Versaticsäure

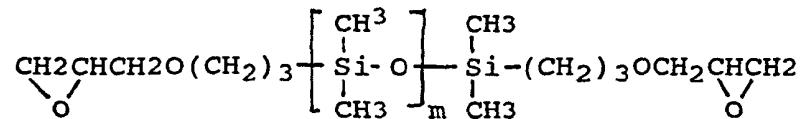
5

AK 5 = Handelsprodukt Siloxanmakromonomer AK 5 der Firma Marubeni, ein α,ω -acryloxyorganofunktionelles Polysiloxanmakromonomer mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit einer Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5.000.

10

TEGOMER® = TEGOMER® E-Si 2530 der Firma Th. Goldschmidt, handelsübliches α,ω -glycidylorganofunktionelles Polydimethylsiloxan der Formel

15



20

mit $m = 50$ und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

HPMA = Hydroxypropylmethacrylat

25

MMA = Methylmethacrylat

AS = Acrylsäure

30

n-BuMA = n-Butylmethacrylat

BuAc = Butylacetat

Mercapt. = Mercaptoethanol

35

TBCP = tert.-Butylcumylperoxid

Tabelle 2: Kennzahlen der Acrylatharzlösungen

	FK (%)	SZ	OHZ	Visk. (dPa.s)
V1	54,5	9,6	125	8,8 (orig.)
	55,0	9,5	125	9,4 (orig.)
	54,6	9,2	125	9,3 (orig.)
V2	53,9	9,4	125	9,1 (orig.)
	51,7	12,0	128	32 (orig.)
	51,2	9,6	128	60 (orig.)

Tabelle 3: Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtungen der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V8

Beispiel	spritz-nebelaufnahme	Verlauf	Lösemittelbeständigkeit	Abklebetest Tesa	Abklebetest Regu-Pak
V1	2	2	5	5	5
1	3	3-4	1	2	2
2	2	3	1-2	2	2
3	2	3	1-2	2	2
V2	4	5	2	3	3
V3	4	5	2	3	3

Erläuterungen zu Tabelle 3

Beschreibung der anzuwendenden Prüfmethoden:

5 Oberflächentrocknung-Abklebetest

Der Decklack wird nach Applikationsanweisung (2 Spritzgänge mit einer Zwischenablüftzeit von 5 min., Trockenfilmdicke: 50-60 µm) auf eine vorbereitete (gefüllerte)

- 10 Stahlblechtafel (60cm x 50cm) appliziert.

Nach Trocknung 16 h bei 20°C wird ein Streifen Tesa-
krepp (5cm breit) und eine "Regupak"-Beschriftungsfolie
aufgelegt.

- 15 Für ein definiertes Anpressen wird der Tesakreppstreifen mit der Anpreßrolle zweimal übergerollt und die "Regupak"-Folie blasenfrei von Hand angepreßt.

Ein Stück Tesakrepp bzw. Folie wird nach 1h, 3h, 6h und
24h entfernt und sofort sowie nach 60 min. die Markierung auf der Lackoberfläche beurteilt.

Auswertung:

- ## 25 Markierung Kennzahl nach DIN 53 230

	nicht markiert	0
	sehr leicht markiert	1
	leicht markiert	2
30	markiert	3
	stark markiert	4
	sehr stark markiert	5

Verlauf

Prüftafeln werden siehe Beschreibung Abklebetest präpariert und visuell ausgewertet.

5

Verlauf

Kennzahl nach DIN 53 230

	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
10	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
	sehr schlecht	5

15 Spritznebelaufnahme

Verwendung von Spachteltafeln mit 6 Bohrungen mit einem Durchmesser von 8 mm im mittleren Bereich der Tafel.

- 20 Der Decklack wird nach zwei konventionell applizierten Spritzgängen ein drittes Mal keilförmig von links nach rechts, d.h. links - dickschichtiger Auftrag, rechts - dünnenschichtiger Auftrag, eingespritzt. Nach 30 min. wird in die rechte Hälfte der Tafel eingenebelt.
- 25 Während des Spritzauftrags und während der Trocknung hängen die Tafeln senkrecht.

- 30 Zur Auswertung befinden sich die Spachteltafeln auf einer geneigten Haltevorrichtung in einem Winkel von 30°.

Beurteilung der rechten Seite, visuell:

spritznebelaufnahme**Kennzahl nach DIN 53 230**

	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
5	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
	sehr schlecht	5

10 Lösemittel-Beständigkeit:

Prüftafeln werden siehe Beschreibung Abklebetest präpariert.

15 Es wird ein Papiertuch mit Lösemittel getränkt und mit 10 Doppelhüben und leichtem Andruck über die Oberfläche gewischt. Danach wird die Fläche mit einem separaten Tuch getrocknet und sofort die Vermattung visuell beurteilt.

20

Auswertung:**Vermattung****Kennzahl nach DIN 53 230**

25	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
30	sehr schlecht	5

Zusammenfassung der Prüfergebnisse:

- Die Spritznebelaufnahme ist bei den erfindungsgemäßen Beispielen und im nicht siloxan-modifizierten Vergleichsbeispiel akzeptabel; eine Verbesserung der Spritznebelaufnahme läßt sich aber mit sinkendem Siloxangehalt beobachten. Die Vergleichsbeispiele V2 und V3 sind in ihrer Spritznebelaufnahme nicht akzeptabel.
- Der Verlauf ist ab einer Note >3 in der Praxis nicht mehr akzeptabel, was die Beschichtungsmittel auf Basis V2 und V3 für eine Anwendung ausschließt. Es ist weiterhin auch festzustellen, daß der Verlauf mit zunehmendem Siloxananteil schlechter wird. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auf Basis E1 ist trotz schlechten Verlaufs aufgrund der besonders guten Lösemittelbeständigkeit noch bedingt einsetzbar.
- Die Lösemittelbeständigkeit der Beschichtungen ist nur bei einer Beurteilung ≤ 2 anforderungsgemäß. Hier erfüllen alle Beispiele mit Ausnahme des nicht siloxan-modifizierten Bindemittels V1 die Anforderungen. Bei einer Note >2 sind Vermattungsscheinungen der resultierenden Beschichtungsmittel zu beobachten.
- Als wichtigstes Beurteilungskriterium der geprüften Beschichtungen muß der Abklebtest angesehen werden. Für akzeptable Beschichtungen muß die Bewertung $\leq 2 - 3$ betragen. Während die auf V1 basierende Beschichtung eine völlig unzureichende und die auf den Vergleichsbeispielen V2 und V3 basierenden Beschichtungen eine unzureichende Abklebebeständigkeit aufweisen, führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel zu einer guten Abklebebeständigkeit.

Patentansprüche:**1. Beschichtungsmittel, enthaltend**

- 5 (A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
- (B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators
- 15 (a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 20 (a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 25 (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten
- 30
- 35

Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

- 5 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro
Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5),
(a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch
ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus
solchen Monomeren,
- 10 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000
und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesät-
tigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im
Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül
15 oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 20 (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein
Gemisch aus solchen Monomeren und
- 25 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und
(a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3),
(a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen
carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes
Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 30 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4),
(a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt
werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte
OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge
an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacry-
latharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.

2. Beschichtungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz,

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel und

5

(C) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges, polyestermodifiziertes Polyacrylatharz

dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A)
10 erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

15 (a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

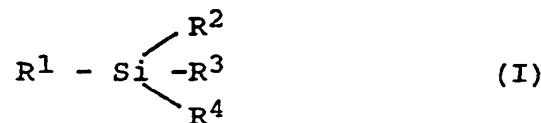
20 (a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
25 oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

30 (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül
35 umgesetzt wird,

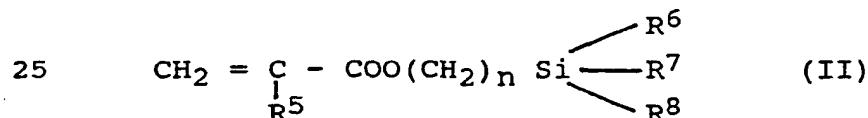
- 5 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro
Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5),
(a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch
ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus
solchen Monomeren,
- 10 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000
und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesät-
tigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im
Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül
oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 15 (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein
Gemisch aus solchen Monomeren und
- 20 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und
(a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3),
(a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen
carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes
Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 25 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4),
(a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt
werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte
OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge
an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacry-
latharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.
- 30 3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Menge an Komponente (a5)
weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%,
besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, jeweils
bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung

des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
 5 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz
 (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines
 oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (α_5), die
 hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis
 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch
 10 die Formel (I)

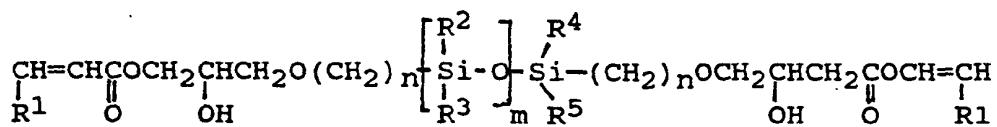


15 in welcher R^1 eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt und R^2 , R^3 und R^4 jeweils für einen Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen
 20 oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt durch die Formel (II)



25 in welcher R^5 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, R^6 , R^7 und R^8 jeweils für Halogen, OH- oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R^6 , R^7 oder R^8 OH- oder eine Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Poly-siloxanmakromonomerer (a5) der folgenden
5 Formel (I)



10

mit

 $\text{R}_1 = \text{H oder CH}_3$

15

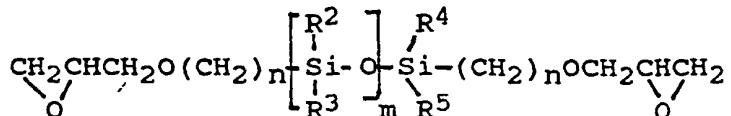
$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$ gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest

20

 $n = 2$ bis 5, bevorzugt 3 $m = 8$ bis 80

oder unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a5) der folgenden Formel (II)

25



30

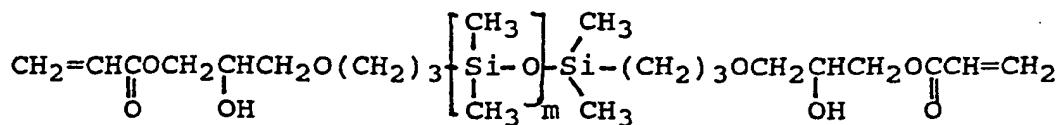
mit $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$ gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.

 $n = 2$ bis 5, bevorzugt 3 $m = 8$ bis 50.

35

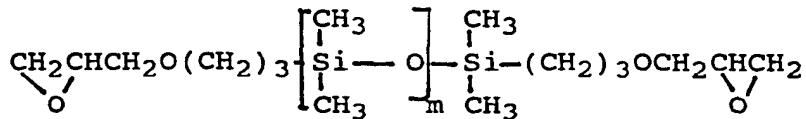
6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a5) der folgenden Formel

5



- 10 mit $m \approx 30$ bis 50 oder unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a5) der folgenden Formel

15



mit $m = 50$ und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900.

- 20 7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines Polysiloxanmakromonomeren (a5) mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit einer Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5.000.

25

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist durch Polymerisation von
 30 a1) 5 bis 74 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a1),

- (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%,
der Komponente (a2),
(a3) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%,
der Komponente (a3),
5 (a4) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%,
der Komponente (a4),
(a5) weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%
und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7, der Kompo-
nente (a5),
10 (a6) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, der
Komponente (a6) und
(a7) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, der
Komponente (a7),
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten
15 (a1) bis (a7) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmittel
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Polyacrylatharz (A), das Iso-
20 cyanatvernetzungsmittel (B), ggf. das hydroxylgrup-
penhaltige, polyestermodifizierte Polyacrylatharz
(C), ein oder mehrere organische Lösemittel, ggf.
Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere
Hilfs- und Zusatzstoffe gemischt und ggf. disper-
25 giert werden.

10. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen
schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer
Substratoberfläche, bei dem
30 (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substrat-
oberfläche aufgebracht wird,
(2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein
Polymerfilm gebildet wird,
35 (3) auf die so erhaltene Basisschicht ein transparen-
ter Decklack, der

- (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz,
- (B) ein Vernetzungsmittel sowie ggf.
- (C) ein hydroxylgruppenhaltiges, polyestermodifiziertes Polyacrylatharz

5 enthält, aufgebracht wird und anschließend

- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen gehärtet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8
10 eingesetzt wird.

11. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klarlack oder insbesondere als pigmentierter Decklack, insbesondere im Bereich der Autoreparaturlackierung.

15

IN NATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/62 C09D151/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 550 259 (NIPPON PAINT) 7 July 1993 see page 2, line 49 - page 9, line 51; claims 1-7; examples H,8 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19 April 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149525n, SUKEJIMA ET AL: "ACRYLIC POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS" XP000404729 see abstract & JP,A,04 292 674 (KANSAI PAINT) ---	1
A	EP,A,0 449 613 (SHIN-ETSU) 2 October 1991 see page 2, line 30 - page 11, line 40; claims ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 September 1996

02.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 96/02153

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 673 718 (RYNTZ ET AL) 16 June 1987 see column 1, line 65 - column 11, line 49 & US,A,4 754 014 cited in the application ---	1
A	DE,A,41 24 167 (SYNTHOPOL) 21 January 1993 cited in the application see page 2, line 1 - page 5, line 29; claims 1-8 ---	1
A	DE,A,41 19 857 (BASF) 24 December 1992 see page 2, line 1 - page 11, line 23 & WO,A,92 22615 cited in the application -----	1

1

IN NATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-550259	07-07-93	JP-A-	5179145	20-07-93
		AU-B-	667854	18-04-96
		AU-A-	3045192	01-07-93
		DE-D-	69210379	05-06-96
		US-A-	5338799	16-08-94
EP-A-449613	02-10-91	JP-A-	3281516	12-12-91
		JP-B-	7098850	25-10-95
		DE-D-	69112682	12-10-95
		DE-T-	69112682	02-05-96
		US-A-	5256739	26-10-93
US-A-4673718	16-06-87	CA-A-	1324695	23-11-93
		EP-A-	0284679	05-10-88
		AU-B-	586082	29-06-89
		AU-A-	7106987	01-09-88
		JP-B-	2521285	07-08-96
		JP-A-	63268720	07-11-88
		US-A-	4754014	28-06-88
		US-A-	4804732	14-02-89
DE-A-4124167	21-01-93	AU-B-	651901	04-08-94
		AU-A-	1968492	21-01-93
		CA-A-	2074104	21-01-93
		EP-A-	0528169	24-02-93
		NZ-A-	243485	27-06-94
		US-A-	5476898	19-12-95
DE-A-4119857	24-12-92	AT-T-	132890	15-01-96
		BR-A-	9206159	10-10-95
		DE-D-	59205035	22-02-96
		WO-A-	9222615	23-12-92
		EP-A-	0589913	06-04-94
		ES-T-	2085625	01-06-96
		JP-B-	7116401	13-12-95
		JP-T-	6503378	14-04-94
		JP-T-	6505465	23-06-94

INTERNATIONALER HERCHENBERICHT

Intern: _____ Aktenzeichen

PCT/EP 96/02153

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/62 C09D151/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 550 259 (NIPPON PAINT) 7.Juli 1993 siehe Seite 2, Zeile 49 - Seite 9, Zeile 51; Ansprüche 1-7; Beispiele H,8 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19.April 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149525n, SUKEJIMA ET AL: "ACRYLIC POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS" XP000404729 siehe Zusammenfassung & JP,A,04 292 674 (KANSAI PAINT) ---	1
A	EP,A,0 449 613 (SHIN-ETSU) 2.Oktober 1991 siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 11, Zeile 40; Ansprüche ---	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfundung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfundung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfundung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10.September 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02.10.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02153

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 673 718 (RYNTZ ET AL) 16.Juni 1987 siehe Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 11, Zeile 49 & US,A,4 754 014 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	DE,A,41 24 167 (SYNTHOPOL) 21.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 29; Ansprüche 1-8 ---	1
A	DE,A,41 19 857 (BASF) 24.Dezember 1992 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 23 & WO,A,92 22615 in der Anmeldung erwähnt -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat

ktenzeichen

PC1/EP 96/02153

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-550259	07-07-93	JP-A-	5179145	20-07-93
		AU-B-	667854	18-04-96
		AU-A-	3045192	01-07-93
		DE-D-	59210379	05-06-96
		US-A-	5338799	16-08-94
EP-A-449613	02-10-91	JP-A-	3281516	12-12-91
		JP-B-	7098850	25-10-95
		DE-D-	69112682	12-10-95
		DE-T-	69112682	02-05-96
		US-A-	5256739	26-10-93
US-A-4673718	16-06-87	CA-A-	1324695	23-11-93
		EP-A-	0284679	05-10-88
		AU-B-	586082	29-06-89
		AU-A-	7106987	01-09-88
		JP-B-	2521285	07-08-96
		JP-A-	63268720	07-11-88
		US-A-	4754014	28-06-88
		US-A-	4804732	14-02-89
DE-A-4124167	21-01-93	AU-B-	651901	04-08-94
		AU-A-	1968492	21-01-93
		CA-A-	2074104	21-01-93
		EP-A-	0528169	24-02-93
		NZ-A-	243485	27-06-94
		US-A-	5476898	19-12-95
DE-A-4119857	24-12-92	AT-T-	132890	15-01-96
		BR-A-	9206159	10-10-95
		DE-D-	59205035	22-02-96
		WO-A-	9222615	23-12-92
		EP-A-	0589913	06-04-94
		ES-T-	2085625	01-06-96
		JP-B-	7116401	13-12-95
		JP-T-	6503378	14-04-94
		JP-T-	6505465	23-06-94

